

JP00/04126

23.06.00

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月 6日

REC'D 11 AUG 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第191859号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

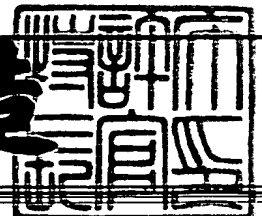
鐘淵化学工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3058491

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 TKS-3915  
 【提出日】 平成11年 7月 6日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 D01F 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市田寺東 1-3-28

【氏名】 上田正博

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町沖浜町 2-63 光雲寮

【氏名】 牧原義博

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市下坂部 4-2-27

【氏名】 植田貴志

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6-31-17 三青荘 1104

【氏名】 松村邦彦

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 臭気の抑制された再生コラーゲン繊維及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メチオニン残基の少なくとも 1 部がメチオニンスルホキシドとしてなる再生コラーゲン繊維。

【請求項 2】 前記再生コラーゲン繊維が、単官能エポキシ化合物で処理されてなるものである請求項 1 記載の再生コラーゲン繊維。

【請求項 3】 前記再生コラーゲン繊維が単官能エポキシ化合物及びアルミニウム塩で処理されてなるものである請求項 1 記載の再生コラーゲン繊維。

【請求項 4】 コラーゲンを酸化剤で処理した後に、単官能エポキシ化合物で処理することを特徴とする再生コラーゲン繊維の製造方法。

【請求項 5】 更にアルミニウム塩で処理することを特徴とする請求項 4 記載の再生コラーゲン繊維の製造方法。

【請求項 6】 酸化剤が過酸化水素である請求項 4 又は 5 に記載の再生コラーゲン繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可溶化したコラーゲンを繊維化してなる再生コラーゲン繊維であって、熱処理時に発生する臭気の抑制された再生コラーゲン繊維及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

再生コラーゲン繊維を製造するには、一般に、動物の皮や骨を原料として、これにアルカリまたは酵素処理を施し、コラーゲンのテロペプチド部を分解除去して水に可溶なコラーゲンとし、これを紡糸する方法が採られている。従って、得られた再生コラーゲン繊維は、やはり水に可溶であり、さらに、該再生コラーゲン繊維が水分を含有した場合には、30～40℃程度の温度で収縮し始める等耐水性が極めて悪いものであった。

【0003】

そこで、得られる再生コラーゲン繊維の耐水性を向上させる方法として、クロム塩、アルミニウム塩等の金属塩で鞣す方法やアルデヒド化合物、エポキシ化合物等の有機架橋剤で鞣す方法等が提案されている。中でも、単官能エポキシ化合物を用いて耐水化処理を行った再生コラーゲン繊維は、淡色で、高結節強度を保持し、しかも容易に所望の形状を付与できることからカツラやヘアピースあるいはドールヘア等ヘア素材に好適に使用し得る。しかしながら、このような単官能エポキシ化合物で処理を行ったファイバーは、乾燥工程等で熱を加えると臭気が発生し、特にヘア素材としてドライヤーやヘアアイロン等でより高温に曝された時にこの臭気が激しくなるという問題を抱えていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、淡色色調で形状付与性に優れた再生コラーゲン繊維であり、かつ熱処理時に発生する臭気の抑制された再生コラーゲン繊維及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記のような現状に鑑み、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、臭気の原因は、単官能エポキシ化合物がメチオニン残基中の硫黄原子と反応し、これにより不安定になったメチオニン残基が乾燥工程やその他の加熱処理時に熱分解して発生する含硫黄化合物にあることを突き止めた。そして、この臭気物質の発生を抑制する方法としては、単官能エポキシ化合物がメチオニン残基と反応する以前にメチオニン残基を酸化剤で処理してスルホキシド化し、メチオニンスルホキシドとすることにより単官能エポキシ化合物と反応できないようにすれば良いことを見出し、本発明を完成した。

【0006】

すなわち本発明の再生コラーゲン繊維は、メチオニン残基の少なくとも1部がメチオニンスルホキシドとしてなる再生コラーゲン繊維であり、形状付与性の観点から、前記再生コラーゲン繊維が単官能エポキシ化合物で処理されてなるもの

が好ましい。また前記再生コラーゲン繊維が単官能エポキシ化合物及びアルミニウム塩で処理されてなるものが、水に濡れた時のコシが改善され、湿潤時の触感が良好になる点でより好ましい。

## 【0007】

一方本発明の製造方法は、コラーゲンを酸化剤で処理した後に、単官能エポキシ化合物で処理することを特徴とする再生コラーゲン繊維の製造方法である。

また、更にアルミニウム塩で処理することもできる。さらに酸化剤としては過酸化水素が好ましい。

## 【0008】

特に、再生コラーゲン繊維の処理に単官能エポキシ化合物とクロム塩、アルミニウム塩などの金属塩を併用した場合には、これら金属塩が熱分解の触媒となり臭気の発生が激しくなることもあるので、このような場合に本発明は特に効果的である。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明に用いるコラーゲンの原料は、床皮の部分を用いるのが好ましい。床皮は、例えば牛などの動物から得られるフレッシュな床皮や塩漬けした生皮より得られる。これら床皮などは、大部分が不溶性コラーゲン繊維からなるが、通常網状に付着している肉質部分を除去したり、腐敗・変質防止のために用いた塩分を除去したのちに用いられる。

## 【0010】

この不溶性コラーゲン繊維には、グリセライド、リン脂質、遊離脂肪酸などの脂質、糖タンパク質、アルブミン等のコラーゲン以外のタンパク質など、不純物が存在している。これらの不純物は、繊維化するにあたって紡糸安定性、光沢や強伸度などの品質、臭気などに多大な影響を及ぼすため、例えば石灰漬けにして不溶性コラーゲン繊維中の脂肪分を加水分解し、コラーゲン繊維を解きほぐした後、酸・アルカリ処理、酵素処理、溶剤処理等のような従来より一般に行われている皮革処理を施し、予めこれらの不純物を除去しておくことが好ましい。

## 【0011】

前記のような処理の施された不溶性コラーゲンは、架橋しているペプチド部を切断するために可溶化処理が施される。かかる可溶化処理の方法としては、一般に採用されている公知のアルカリ可溶化法や酵素可溶化法等を適用することができる。

【0012】

前記のアルカリ可溶化法を適用する場合には、例えば塩酸などの酸で中和することが好ましい。なお、従来より知られているアルカリ可溶化法の改善された方法として、特公昭46-15033号公報に記載された方法を用いても良い。

【0013】

前記の酵素可溶化法は、分子量が均一な再生コラーゲンを得ることができるという利点を有するものであり、本発明において好適に採用しうる方法である。かかる酵素可溶化法としては、例えば特公昭43-25829号公報や特公昭43-27513号公報等に記載された方法を採用することができる。なお、本発明においては、前述のアルカリ可溶化法および酵素可溶化法を併用しても良い。

【0014】

このように可溶化処理を施したコラーゲンにpHの調整、塩析、水洗や溶剤処理などの操作をさらに施した場合には、品質などの優れた再生コラーゲンを得ることが可能なため、これらの処理を施すことが好ましい。

【0015】

得られた可溶化コラーゲンは、例えば、1～15重量%、好ましくは、2～10重量%程度の所定濃度の原液になるように塩酸、酢酸、乳酸などの酸でpH2～4.5に調整した酸性溶液を用いて溶解される。なお、得られたコラーゲン水溶液には必要に応じて減圧攪拌下で脱泡を施したり、水不溶分である細かいゴミを除去するために濾過を行ってもよい。得られる可溶化コラーゲン水溶液には、さらに必要に応じて例えば機械的強度の向上、耐水・耐熱性の向上、光沢性の改良、紡糸性の改良、着色の防止、防腐などを目的として安定剤、水溶性高分子化合物などの添加剤が適量配合されてもよい。

【0016】

---

---

可溶化コラーゲン水溶液を、例えば紡糸ノズルやスリットを通して吐出し、無

---

---

機塩水溶液に浸漬することにより再生コラーゲン繊維が形成される。無機塩水溶液としては、例えば硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの水溶性無機塩の水溶液が用いられ、通常これらの無機塩の濃度は10～40重量%に調整される。無機塩水溶液のpHは、例えばホウ酸ナトリウムや酢酸ナトリウムなどの金属塩や塩酸、ホウ酸、酢酸、水酸化ナトリウムなどを配合することにより、通常pH2～13、好ましくはpH4～12となるように調整されることが好ましい。pHが2未満である場合及び13を越える場合、コラーゲンのペプチド結合が加水分解を受けやすくなり、目的とする繊維が得られにくくなる傾向がある。また、無機塩水溶液の温度は特に限定しないが、通常35℃以下であることが望ましい。温度が35℃より高い場合、可溶性コラーゲンが変性したり、紡糸した繊維の強度が低下し、安定した糸の製造が困難となる。なお、温度の下限は特に限定はなく、通常無機塩の溶解度に応じて適宜調整されればよい。

## 【0017】

本発明においては、臭気の発生を抑制するために、ここまでのいずれかの段階でメチオニン残基中の硫黄原子を酸化剤で処理してこの後の単官能エポキシ化合物と反応できないようにする。床皮や紡糸後の再生コラーゲン繊維のような固形物を処理する場合には、これらを酸化剤あるいはその溶液に浸漬することで処理する。また、可溶性コラーゲン水溶液を処理する場合は、このコラーゲン水溶液に酸化剤あるいはその溶液を添加し、十分に混合することにより処理する。

## 【0018】

酸化剤としては、過酢酸、過安息香酸、過酸化ベンゾイル、過フタル酸、m-クロル過安息香酸、t-ブチルヒドロペルオキシド、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸ナトリウム、過酸化水素などの過酸化物、二酸化窒素、硝酸、四酸化二窒素、ピリジン-N-オキシドなどの窒素酸化物、過マンガン酸カリウム、無水クロム酸、重クロム酸ナトリウム、二酸化マンガンなどの金属酸化物、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン、N-ブロモスクシイミド、N-クロロスクシイミド、次亜塩素酸ナトリウムなどのハロゲン化剤等が挙げられる。中でも、過酸化水素は、再生コラーゲン繊維中に副生成物が残存せず、取り扱いも容易であるために好適に用いられる。



## 【0019】

酸化剤はそのままあるいは各種溶剤に溶解して用いる。溶剤としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン系有機溶媒；DMF、DMSOなどの中性有機溶媒等が挙げられ、これらの混合溶媒を用いてもよい。反応溶剤として水を用いる場合、必要に応じて硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの無機塩の水溶液を用いてもよく、通常これらの無機塩の濃度は10～40重量％に調整される。

## 【0020】

使用する酸化剤の量としては、使用した酸化剤がすべて反応に寄与するのが工業的には最も望ましく、この場合の酸化剤の使用量は、再生コラーゲン繊維中のメチオニン残基（アミノ酸分析の結果、再生コラーゲン繊維中のメチオニン残基は、コラーゲン構成アミノ酸1000残基あたり6残基である）に対して1.0当量となる。しかしながら、実際には反応に寄与しない酸化剤も存在するため、1.0当量以上を用いる必要が生じる。

このようにして、メチオニン残基の少なくとも1部がメチオニンスルホキシドとしてなることが必要であり、好ましくは全部がメチオニンスルホキシドとしてなるのが臭気の抑制の観点からは望ましい。

## 【0021】

床皮や紡糸後の再生コラーゲン繊維のような固形物を酸化剤溶液中に浸漬して処理する場合、床皮や再生コラーゲン繊維が完全に浸漬する量の酸化剤溶液が必要となる。この時に使用する酸化剤の量は、メチオニン残基に対して1.0当量以上、好ましくは5.0当量以上、さらに好ましくは、10.0当量以上であり、酸化剤溶液中の酸化剤の濃度は、0.01重量％以上、好ましくは0.1重量％以上、さらに好ましくは0.5重量％以上、最も好ましくは0.8重量％以上になるように調整される。酸化剤の濃度が0.01重量％未満の場合、反応点が少なくなるためコラーゲンのメチオニン残基との反応が進行し難く、また、酸化剤の量が1.0当量未満の場合、再生コラーゲン繊維の臭気に対する抑止効果が

十分ではない。上記処理の温度は、通常 35℃以下であることが望ましい。また、処理時間は、通常 5 分以上であり、再生コラーゲン繊維を処理する場合は、10 分間程度で臭気抑制の効果が発現される。一方、酸化剤が内部まで浸入しにくい床皮の場合は、1 晩程度酸化剤溶液に浸漬した状態で保持して十分に反応を進行させる。

#### 【0022】

可溶化コラーゲン水溶液を処理する場合、添加する酸化剤の量は、1.0 当量以上、好ましくは、5.0 当量以上、さらに好ましくは、10.0 当量以上であり、コラーゲン水溶液中の酸化剤の濃度は、0.01 重量%以上、好ましくは 0.05 重量%以上、さらに好ましくは 0.1 重量%以上、最も好ましくは 0.2 重量%以上になるように調整される。酸化剤の濃度が 0.01 重量%未満の場合、反応点が少なくなるためコラーゲンのメチオニン残基との反応が進行し難く、また、酸化剤の量が 1.0 当量未満の場合、再生コラーゲン繊維の臭気に対する抑止効果が十分ではない。上記処理も、35℃以下で行うことが望ましく、酸化剤の添加後、可溶化コラーゲン水溶液をニーダー等を用いて 30 分間以上十分に混合して酸化剤とコラーゲンを接触させる。

#### 【0023】

次いで、前記に述べた再生コラーゲン繊維を、単官能エポキシ化合物あるいはその溶液に浸漬することで処理する。本発明に用いられる単官能エポキシ化合物の具体例としては、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、酸化イソブチレン、酸化オクテン、酸化スチレン、酸化メチルスチレン、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、グリシドールなどのオレフィン酸化物類、グリシジルメチルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、~~アシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、~~クレジルグリシジルエーテル、~~ト~~ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、ポリエチレンオキシドグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類、蟻酸グリシジルエステ

ル、酢酸グリシジルエステル、アクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、安息香酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類、グリシジリアミド類などが挙げられる。中でも、エピクロロヒドリン、フェニルグリシジリエーテルは、反応性が高く、より短時間での処理が可能となることや、処理を行った再生コラーゲン繊維の吸水率が低下することより好適に用いられる。

## 【0024】

使用する単官能エポキシ化合物の量は、再生コラーゲン繊維中のアミノ基の量に対し0.1～500当量、好ましくは0.5～100当量、更に好ましくは1～50当量である。単官能エポキシ化合物の量が0.1当量未満の場合、再生コラーゲン繊維の水に対する不溶化効果が十分でなく、逆に単官能エポキシ化合物の量が500当量を超える場合、不溶化効果は満足しうるものの、工業的な取り扱い性や環境面で好ましくない傾向にある。

## 【0025】

単官能エポキシ化合物はそのままあるいは各種溶剤に溶解して用いる。反応溶剤としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン系有機溶媒；DMF、DMSOなどの中性有機溶媒等が挙げられ、これらの混合溶媒を用いてもよい。反応溶剤として水を用いる場合、必要に応じて硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの無機塩の水溶液を用いてもよく、通常これらの無機塩の濃度は10～40重量％に調整される。また、水溶液のpHを、例えば、ホウ酸ナトリウムや酢酸ナトリウムなどの金属塩や塩酸、ホウ酸、酢酸、水酸化ナトリウムなどを配合することにより、調整してもよい。この場合、好ましいpHは6以上である。pHが6未満の場合は単官能エポキシ化合物のエポキシ基とコラーゲンのアミノ基との反応が遅くなり、水に対する不溶化が不十分となる。また、かかるpHは時間とともに低下していく傾向にあるため、必要により緩衝剤を使用してもよい。

## 【0026】

前記の単官能エポキシ化合物による再生コラーゲン繊維の処理温度は50℃以下である。処理温度が50℃を越える場合は、再生コラーゲン繊維が変性したり、得られる繊維の強度が低下し、安定的な糸の製造が困難になる。

#### 【0027】

また、触媒や反応助剤など、各種添加剤を共存させても良い。例えば、触媒としてはアミン類やイミダゾール類などが挙げられる。具体的には、アミン類としてはトリエチルジアミン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどの第3級アミン類；ピペラジン、モルフォリンなどの第2級アミン類；テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウム塩などの第4級アンモニウム塩などが挙げられ、イミダゾール類としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-イソプロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが挙げられる。さらに、反応助剤としては、サリチル酸又はサリチル酸金属塩；チオシアン酸、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩類；テトラメチルチウラムジサルファイド；チオユリア等が挙げられる。

#### 【0028】

さらに、この単官能エポキシ化合物で処理された再生コラーゲン繊維は、必要に応じてアルミニウム塩などの金属塩で処理を行う。この処理により、再生コラーゲン繊維が水に濡れた時のコシが改善され、湿潤時の触感が良好になる。なお、従来より知られているアルミニウム塩処理の改善された方法として、特開平6-173161公報に記載されている方法を採用しても良い。

#### 【0029】

このように処理された再生コラーゲン繊維は、次いで水洗、オイリング、乾燥を行う。乾燥は、好ましくは100℃以下、さらに好ましくは75℃以下で行うのが良い。

【0030】

【実施例】

次に本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

(実施例 1)

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した皮片 1200 g (コラーゲン分 180 g) を乳酸水溶液で溶解し、pH 3.5、コラーゲン濃度 6 重量%に調整した原液を作製した。ここに 10 重量%に希釈した過酸化水素水溶液 110 g (過酸化水素がメチオニン残基に対して 30 当量となる) を投入して、ニーダー ((株) 入江商会製 PNV-5 型) で 30 分間攪拌した後、1 晩静置した。その後、減圧下で攪拌脱泡処理 ((株) ダルトン製 8DMV 型 攪拌脱泡機による) し、ピストン式紡糸原液タンクに移送し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行った。かかる原液をピストンで押し出した後、ギアポンプ定量送液し、孔径 10  $\mu$ m の焼結フィルターで濾過後、孔径 0.35 mm、孔長 0.5 mm、孔数 50 の紡糸ノズルを通し、硫酸ナトリウム 20 重量%を含有してなる 25℃の凝固浴 (ホウ酸および水酸化ナトリウムで pH 11 に調整) へ紡出速度 4 m/分で吐出した。

【0031】

次に、得られた再生コラーゲン繊維を、エピクロロヒドリン 1.7 重量%、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール 0.09 重量%、サリチル酸 0.009 重量%、および、硫酸ナトリウム 13 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃で 24 時間浸漬した。添加したエピクロロヒドリンは、コラーゲン中のアミノ基の量に対し 42.1 当量であった。

【0032】

1 時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム (日本精化 (株) 製 ペルコタン AC-P。以下同じ。) 5 重量%および塩化ナトリウム 15 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃で 12 時間浸漬した。その後、得られた繊維を 2 時間流水水洗した。

【0033】

次いで、アミノ変性シリコーンのエマルジョンおよびプルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満たした浴槽に浸漬して油剤を付着させた後、70℃の熱風対流式乾燥機（タバイエスパック（株）製 PV-221 を使用。以下同じ。）を用いて緊張下で乾燥させた。

#### 【0034】

その後、上記繊維の一部をドライヤー等の加熱処理を想定して、100℃の熱風対流式乾燥機に入れて10分間熱処理を行った。

#### 【0035】

熱処理を行った繊維、熱処理を行っていない繊維、どちらからも含硫黄化合物独特の臭気は発生しなかった。

#### 【0036】

##### （実施例2）

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した皮片1200g（コラーゲン分180g）を過酸化水素2.0重量%を含有する水溶液1836gに浸漬し1晩静置した。この時、水溶液中に存在する過酸化水素は、メチオニン残基に対して100当量であった。次に、皮片を取り出し、1時間流水水洗を行った後、乳酸水溶液で溶解し、pH3.5、コラーゲン濃度6重量%に調整した原液を作成した。これを、減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸原液タンクに移送し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行った。かかる原液をピストンで押し出した後、ギアポンプ定量送液し、孔径10μmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.35mm、孔長0.5mm、孔数50の紡糸ノズルを通し、硫酸ナトリウム20重量%を含有してなる25℃の凝固浴（ホウ酸および水酸化ナトリウムでpH11に調整）へ紡出速度4m/分で吐出した。

#### 【0037】

次に、得られた再生コラーゲン繊維を、エピクロロヒドリン1.7重量%、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール0.09重量%、サリチル酸0.009重量%、および、硫酸ナトリウム13重量%を含有した水溶液16.5kgに25℃で24時間浸漬した。添加したエピクロロヒドリンは、コラーゲン中のアミノ基の量に対し42.1当量であった。

【0038】

1時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム5重量%および塩化ナトリウム15重量%を含有した水溶液16.5kgに25℃で12時間浸漬した。その後、得られた繊維を2時間流水水洗した。

【0039】

次いで、アミノ変性シリコンのエマルジョンおよびプルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満した浴槽に浸漬して油剤を付着させた後、70℃の熱風対流式乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0040】

その後、上記繊維の一部をドライヤー等の加熱処理を想定して、100℃の熱風対流式乾燥機に入れて10分間熱処理を行った。

【0041】

熱処理を行った繊維、熱処理を行っていない繊維、どちらからも含硫黄化合物独特の臭気は発生しなかった。

【0042】

(実施例3)

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した皮片1200g(コラーゲン分180g)を乳酸水溶液で溶解し、pH3.5、コラーゲン濃度6重量%に調整した原液を作製した。次に、これを減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸原液タンクに移送し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行った。かかる原液をピストンで押し出した後、ギアポンプ定量送液し、孔径10μmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.35mm、孔長0.5mm、孔数50の紡糸ノズルを通し、硫酸ナトリウム20重量%を含有してなる25℃の凝固浴(ホウ酸および水酸化ナトリウムでpH11に調整)へ紡出速度4m/分で吐出した。

【0043】

次に、過酸化水素1.0重量%、硫酸ナトリウム15重量%を含有した水溶液16.5kgに得られた再生コラーゲン繊維を25℃で1時間浸漬した。この時、水溶液中に存在する過酸化水素は、メチオニン残基に対して450当量であった。

## 【0044】

ついで、得られた再生コラーゲン繊維を、エピクロロヒドリン 1.7 重量%、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール 0.09 重量%、サリチル酸 0.009 重量%、および、硫酸ナトリウム 13 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃ で 24 時間浸漬した。添加したエピクロロヒドリンは、コラーゲン中のアミノ基の量に対し 42.1 当量であった。

## 【0045】

1 時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム 5 重量%および塩化ナトリウム 15 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃ で 12 時間浸漬した。その後、得られた繊維を 2 時間流水水洗した。

## 【0046】

次いで、アミノ変性シリコーンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満した浴槽に浸漬して油剤を付着させた後、70℃の熱風対流式乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

## 【0047】

その後、上記繊維の一部をドライヤー等の加熱処理を想定して、100℃の熱風対流式乾燥機に入れて 10 分間熱処理を行った。

## 【0048】

熱処理を行った繊維、熱処理を行っていない繊維、どちらからも含硫黄化合物独特の臭気は発生しなかった。

## 【0049】

## （比較例 1）

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した皮片 1200 g（コラーゲン分 180 g）を乳酸水溶液で溶解し、pH 3.5、コラーゲン濃度 6 重量%に調整した原液を作製した。次に、これを減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸原液タンクに移送し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行った。かかる原液をピストンで押し出した後、ギアポンプ定量送液し、孔径 10  $\mu$ m の焼結フィルターで濾過後、孔径 0.35 mm、孔長 0.5 mm、孔数 50 の紡糸ノズルを通し、硫酸ナトリウム 20 重量%を含有してなる 25℃ の凝固浴（ホウ酸および水酸化ナトリ



ウムで pH 11 に調整) へ紡出速度 4 m/分で吐出した。

【0050】

次に、得られた再生コラーゲン繊維を、エピクロロヒドリン 1.7 重量%、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール 0.09 重量%、サリチル酸 0.009 重量%、および、硫酸ナトリウム 13 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃で 24 時間浸漬した。添加したエピクロロヒドリンは、コラーゲン中のアミノ基の量に対し 42.1 当量であった。

【0051】

1 時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム 5 重量%および塩化ナトリウム 15 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃で 12 時間浸漬した。その後、得られた繊維を 2 時間流水水洗した。

【0052】

次いで、アミノ変性シリコーンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満した浴槽に浸漬して油剤を付着させた後、70℃の熱風対流式乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0053】

その後、上記繊維の一部をドライヤー等の加熱処理を想定して、100℃の熱風対流式乾燥機に入れて 10 分間熱処理を行った。

【0054】

熱処理を行っていない繊維からも含硫黄化合物独特の臭気が発生していたが、100℃で熱処理を行った繊維からは特に激しくこの臭気が発生していた。

【0055】

(比較例 2)

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した皮片 1200 g (コラーゲン分 180 g) を乳酸水溶液で溶解し、pH 3.5、コラーゲン濃度 6 重量%に調整した原液を作製した。次に、これを減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸原液タンクに移送し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行った。かかる原液をピストンで押し出した後、ギアポンプ定量送液し、孔径 10 μm の焼結フィルターで濾過後、孔径 0.35 mm、孔長 0.5 mm、孔数 50 の紡糸ノズルを通し、硫酸ナ

トリウム 20 重量%を含有してなる 25℃の凝固浴（ホウ酸および水酸化ナトリウムで pH 11 に調整）へ紡出速度 4 m/分で吐出した。

【0056】

次に、得られた再生コラーゲン繊維を、エピクロロヒドリン 1.7 重量%、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール 0.09 重量%、サリチル酸 0.009 重量%、および、硫酸ナトリウム 13 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃で 24 時間浸漬した。添加したエピクロロヒドリンは、コラーゲン中のアミノ基の量に対し 42.1 当量であった。

【0057】

1 時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム 5 重量%および塩化ナトリウム 15 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃で 12 時間浸漬した。その後、得られた繊維を 2 時間流水水洗した。

【0058】

次に、過酸化水素 1.0 重量%、硫酸ナトリウム 13 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に得られた再生コラーゲン繊維を 25℃で 1 時間浸漬した。この時、水溶液中に存在する過酸化水素は、メチオニン残基に対して 450 当量であった。

【0059】

2 時間流水水洗後、アミノ変性シリコーンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満たした浴槽に浸漬して油剤を付着させた後、70℃の熱風対流式乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0060】

その後、上記繊維の一部をドライヤー等の加熱処理を想定して、100℃の熱風対流式乾燥機に入れて 10 分間熱処理を行った。

【0061】

熱処理を行っていない繊維からも含硫黄化合物独特の臭気が発生していたが、100℃で熱処理を行った繊維からは特に激しくこの臭気が発生していた。

【0062】

（比較例 3）

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した皮片 1200 g (コラーゲン分 180 g) を乳酸水溶液で溶解し、pH 3.5、コラーゲン濃度 6 重量% に調整した原液を作製した。次に、これを減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸原液タンクに移送し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行った。かかる原液をピストンで押し出した後、ギアポンプ定量送液し、孔径 10  $\mu$ m の焼結フィルターで濾過後、孔径 0.35 mm、孔長 0.5 mm、孔数 50 の紡糸ノズルを通し、硫酸ナトリウム 20 重量% を含有してなる 25℃ の凝固浴 (ホウ酸および水酸化ナトリウムで pH 11 に調整) へ紡出速度 4 m/分 で吐出した。

## 【0063】

次に、得られた再生コラーゲン繊維を、エピクロロヒドリン 1.7 重量%、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール 0.09 重量%、サリチル酸 0.009 重量%、および、硫酸ナトリウム 13 重量% を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃ で 24 時間浸漬した。添加したエピクロロヒドリンは、コラーゲン中のアミノ基の量に対し 42.1 当量であった。

## 【0064】

2 時間流水水洗後、アミノ変性シリコーンのエマルジョンおよびプルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満した浴槽に浸漬して油剤を付着させた後、70℃ の熱風対流式乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。その後、上記繊維の一部をドライヤー等の加熱処理を想定して、100℃ の熱風対流式乾燥機に入れて 10 分間熱処理を行った。

## 【0065】

熱処理を行っていない繊維、100℃ で熱処理を行った繊維のどちらからも含硫黄化合物独特の臭気が発生していたが、比較例 1 の繊維よりもどちらの場合も臭気は弱かった。

## 【0066】

さらに、実施例 1 で得られた繊維と比較例 1 で得られた繊維を密封容器に入れ、気相中に含まれる物質の分析を以下の方法により実施した。

## 【0067】

---

---

(気相中に含まれるガス成分分析)

---

---

100℃で熱処理を行った繊維試料0.2gを20mlのバイアル瓶に入れ、再度、60℃で10分間加熱後、気相部を島津製ガスクロマトグラフ質量分析計QP-5050でカラム温度を40℃から200℃まで10℃/分の昇温速度で200℃から280℃までは20℃/分の昇温速度で昇温しながら検出されるイオン量の測定を行った。

【0068】

この結果を図1及び図2に示す。図1では、実施例1で得られた繊維から発生するガスの分析結果であるが、この測定では、何もピークが検出されなかった。図2では比較例で得られた繊維から発生するガスの分析結果であるが、この測定では、4つのピークが検出された。この4つのピークについて質量分析による解析を行った結果、ピーク1はメチルメルカプタン、ピーク2は硫化ジメチル、ピーク3はジメチルジサルファイド、ピーク4は3-(メチルチオ)プロピオンアルデヒドであった。

以上の結果より、コラーゲンを酸化剤で処理した後、単官能エポキシ化合物とコラーゲンを反応させる方法により得られた再生コラーゲン繊維は、含硫黄化合物独特の臭気の発生を抑止できることが判る。

【0069】

【発明の効果】

本発明によれば、単官能エポキシ化合物で耐水化処理した再生コラーゲン繊維から発生する臭気を抑止でき、例えばカツラやヘアピースあるいはドールヘア等の頭飾製品に対し人毛などの代替品として極めて優れたものとなる。

【0070】

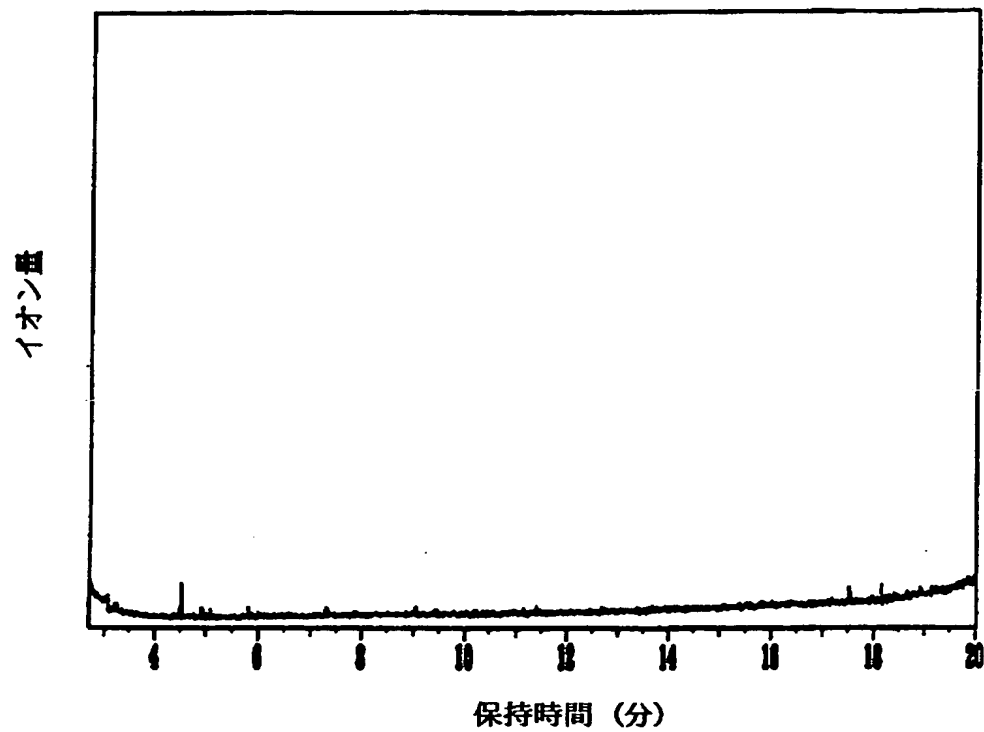
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた再生コラーゲン繊維から発生するガスを、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定した場合のチャートである。

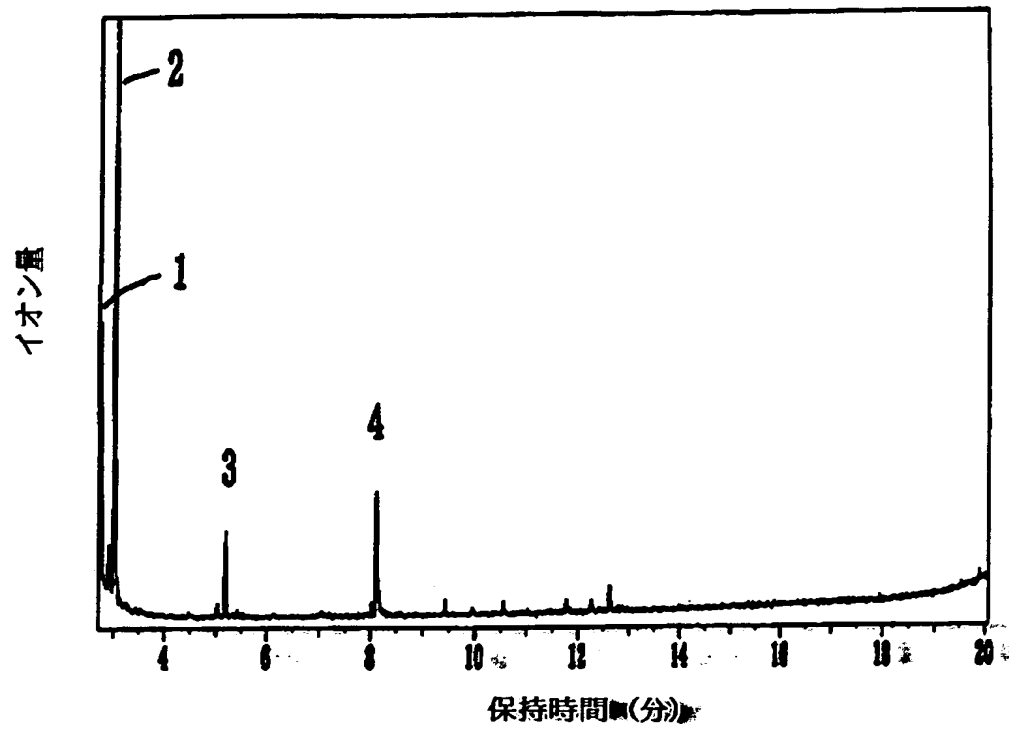
~~【図2】比較例1で得られた再生コラーゲン繊維から発生するガスを、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定した場合のチャートである。~~

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 淡色色調で形状付与性に優れた再生コラーゲン繊維であって、かつ熱処理時に発生する臭気の抑制された再生コラーゲン繊維及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 再生コラーゲン繊維が単官能エポキシ化合物で処理されてなるものであり、メチオニン残基の少なくとも 1 部がメチオニンスルホキシドとしてなる再生コラーゲン繊維。さらには、コラーゲンを酸化剤で処理した後に、単官能エポキシ化合物で処理することを特徴とする再生コラーゲン繊維の製造方法により達成される。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社